

TERMOQUÍMICA. Parte de la química que estudia el calor absorbido o liberado y la viabilidad, si ocurren o no, de las reacciones químicas.

$E = E_p + E_c + U$ Energía total de un sistema material asociada a la energía potencial y cinética desde el punto de vista macroscópico (200 gramos de agua que cambian de altura y/o de velocidad), y la energía interna asociada a los movimientos "internos" de las moléculas (rotaciones-vibraciones, traslaciones...); si un matraz que contiene agua no cambia de altura o no se mueve, un cambio en energía estará asociado a un cambio de energía interna: $\Delta E = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U = \Delta U$. Según la primera ley de la termodinámica "la energía ni se crea ni se destruye solo se transforma", esto es, $\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{entorno}} = 0$. Si el sistema gana +300 kJ es porque el entorno ha perdido -300 kJ. Nuestro objeto de estudio siempre será el sistema, $\Delta U_{\text{sistema}}$. Unidades: kJ/mol de sustancia.

1ª Ley de la termodinámica: $\Delta E_{\text{sistema}} = \Delta U = Q + W_{\text{sobre}}$ $W = F_{\text{sobre}} \cdot \Delta x = -F_{\text{gas}} \cdot \Delta x = -F_{\text{gas}} \cdot \Delta x \cdot \frac{A}{A} = -\frac{F_{\text{gas}}}{A} \cdot \Delta x \cdot A : W = -P_{\text{gas}} \cdot \Delta V$ $F_{\text{sobre el gas}} = -F_{\text{gas sobre}}$ (acción-reacción)

Se varía la **ENERGÍA INTERNA U** $\rightarrow \Delta U$ "de una masa de gas" proporcionando o retirando calor **Q** y/o realizando un trabajo mecánico **W** (expansión o compresión) sobre el sistema.

Q (+) calor absorbido, reacción endotérmica.

si ΔV positivo (expansión) $\rightarrow W = -P_{\text{gas}} \cdot \Delta V$ es negativo (se retira energía de sistema).

Q (-) calor liberado, reacción exotérmica.

si ΔV negativo (compresión) $\rightarrow W = -P_{\text{gas}} \cdot \Delta V$ es positivo (se aporta energía al sistema).

El calor intercambiado cuando el **VOLUMEN** se mantiene constante es también $\Delta U = Q_v$ (asociada a la energía o cambios de energía de un sistema cuando P es cte.)

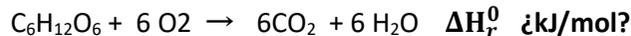
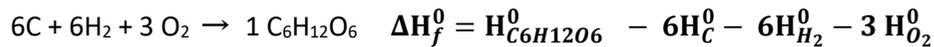
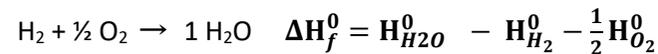
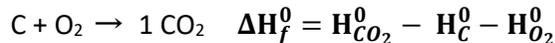
El calor intercambiado cuando la **PRESIÓN** se mantiene constante es $\Delta H = Q_p$ (asociada a la energía o cambios de energía de un sistema cuando P es cte.)

Para una reacción: $A(g) + B(s) \rightarrow 2 C(g) + 3 D(g)$ $\Delta H = \Delta U + P_{\text{gas}} \Delta V \rightarrow P \Delta V = \Delta n RT \rightarrow$ para una reacción $\Delta n = \Delta n$ (variación de los coeficientes $\sum \nu_P - \sum \nu_R$ **SOLO GASES****)

$\Delta H = \Delta U + \Delta v RT \rightarrow R = 8.314 \text{ J/k} \cdot \text{mol}$ (si hay el mismo número de moles GAS a ambos lados $\Delta v = 0$; $\Delta H = \Delta U$; $Q_p = Q_v$. (**PROBLEMAS: calcula el calor a P cte: a V cte.**)

ΔH puede ser mayor o menor que ΔU dependiendo de si Δv es positivo o negativo. (Cuestiones de razonamiento)

Entalpías de formación. Energía del proceso donde se forma un mol de una sustancia. Como la energía de los elementos no puede conocerse exactamente se hace cero por convenio; entonces la entalpía de formación equivale a la energía de la sustancia: $\Delta H_f^0 = H_{\text{sustancia}}^0$ Pero en las tablas termodinámicas están registrados como ΔH_f^0



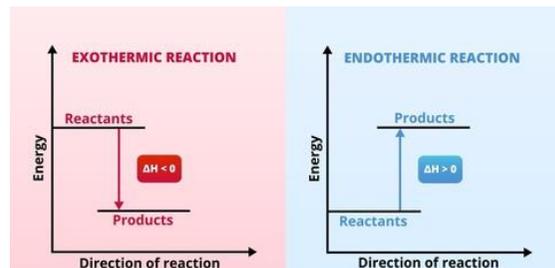
A partir de las entalpías de formación (25 °C, 1 atm) de cualquier sustancia podemos obtener la entalpía de reacción ΔH_r^0 (calor que se absorbe o se libera en una reacción) en kJ/mol.



$\Delta H_r^0 = \sum \nu_P \Delta H_f^0(P) - \sum \nu_R \Delta H_f^0(R)$ kJ /x mol de A, B, C, D

Factores de conversión: a) cuánta energía se obtiene para tantos moles-gramos; cuántos moles-gramos se obtienen con tanta energía (problemas). $\Delta H_f^0(\text{elementos}) = 0$ $O_2 \rightarrow 1 O_2$ $\Delta H_f^0 = H_{O_2}^0 - H_{O_2}^0$

Perfil o diagrama de entalpía de una reacción:



Otra forma de calcular el calor de reacción es partir de los **ENLACES ROTOS Y FORMADOS** de las especies que participan.



$\Delta H_r^0 = \sum E_{\text{rotos}} - \sum E_{\text{formados}}$ kJ /x mol de A, B, C, D

Tenemos que saber las estructuras de Lewis de las sustancias y analizar los enlaces que se rompen en los reactivos y los enlaces que se forman en los productos. Datos: las energía de los enlace, por ej. E_{C-C} , $E_{C=C}$, E_{C-H} , E_{C-Cl} KJ/mol

Ley de Hess. Obtener la entalpía de una reacción ΔH_r^0 a partir de la combinación lineal de otras entalpías de reacción. $\Delta H_r^0 = \pm x\Delta H_1^0 \pm x\Delta H_2^0 \pm x\Delta H_3^0 + \dots$

Se multiplican las reacciones o se invierten (cambio el signo) para llegar a obtener la reacción que se busca. Ver ejemplo.

CALORÍMETRO: para medir valores de ΔH_r^0 en el laboratorio (dato experimental). $Q_{\text{reacción}} + Q_{\text{(ac)}} + Q_{\text{paredes}} + Q_{\text{aire}} = 0$; $Q_{\text{reacción}} + Q_{\text{(ac)}} = 0$

$$Q_{\text{(ac)}} = m \cdot c_{\text{(ac)}} \cdot \Delta T$$

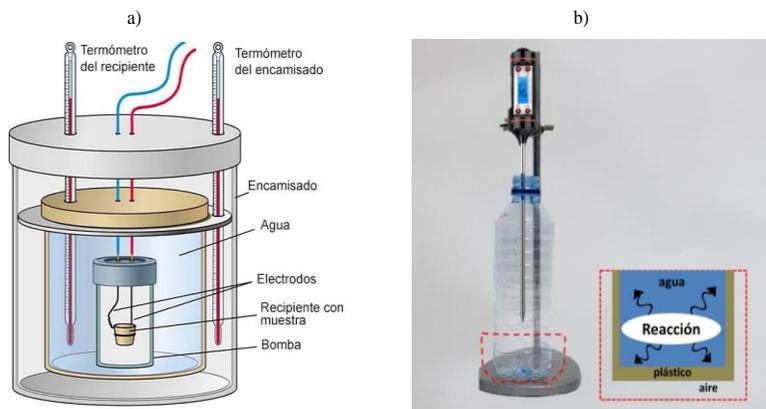
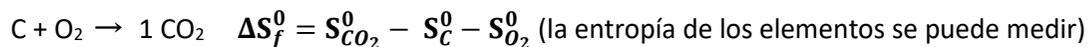


Figura 1. Dos configuraciones para medir el calor de reacción: a) calorímetro profesional; b) sistema modelo.

Entalpía H, Entropía S, Energía de Gibbs G → a 25 °C y 1 atm, concentraciones 1 mol/L.

$$\Delta H_r^0 = \sum v_P \Delta H_{f(P)}^0 - \sum v_R \Delta H_{f(R)}^0 \quad \text{kJ/mol (energía intercambiada en la reacción)}$$

$$\Delta S_r^0 = \sum v_P S_{(P)}^0 - \sum v_R S_{(R)}^0 \quad \text{J/K}\cdot\text{mol (desorden vinculado a la reacción)}$$



A cero kelvin se corresponde con $S=0$ kJ/mol (mínimo desorden que alcanza; sin movimiento).

$$\Delta G_r^0 = \sum v_P \Delta G_{f(P)}^0 - \sum v_R \Delta G_{f(R)}^0 \quad \text{kJ/mol} \quad \text{Reactivos} \leftrightarrow \text{Productos}$$

(valor que indica en el sentido en el que se desplaza o favorece la reacción)

La energía de Gibbs de formación de una sustancia indica la capacidad "las ganas" que tiene una sustancia de transformarse en otra. El balance global nos dará dos posibilidades:

Si $G(\text{productos})$ es mayor, los productos tendrán más ganas de pasar a reactivos. El equilibrio se desplaza hacia los reactivos. Si $G(\text{reactivos})$ es mayor, los reactivos tendrán más ganas de pasar a productos. El equilibrio se desplaza hacia la derecha. Concentraciones 1 M de todas las especies.

Entalpía H, Entropía S, Energía de Gibbs. PREGUNTAS DE RAZONAMIENTO. Razona sobre la espontaneidad del proceso.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q \quad \text{kJ/mol} \quad Q = \frac{[B][D]}{[A][C]} \quad Q = \frac{[\text{PRODUCTOS}]}{[\text{REACTIVOS}]}$$

Variación de Energía de Gibbs de reacción NO ESTÁNDAR

Indica la **ESPONTANEIDAD del proceso**, es decir, la viabilidad del proceso (si ocurre o no en el sentido descrito) para otras **CONCENTRACIONES QUE NO SEAN 1M** (la estándar), o simplemente ya ha llegado al estado del equilibrio (no cambian las concentraciones). $\Delta G_r = 0$ (**equilibrio**)

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad \Delta G_r = \Delta G_r^0 \quad [Sust] = 1M$$

ΔG	ΔH	$-T\Delta S$	Ocurre
-	-	$[- (-)] +$	A bajas temp.
-	-	$[- (+)] -$	Siempre
+	+	$[- (-)] +$	Nunca
+	+	$[- (+)] -$	A altas temp.

Variación de Energía de Gibbs de reacción ESTÁNDAR. [Sust]=1M SEÑALA EL DESPLAZAMIENTO.

Saber antes: cuando $Q=1$ porque todas las especies están en concentraciones estándar 1 M, $\ln Q=0$ entonces $\Delta G_r = \Delta G_r^0$; **marca las ganas de transformarse de las especies cuando están a 1 M**; cuando se alcanza el equilibrio se demuestra que $\Delta G_r = 0$ entonces $0 = \Delta G_r^0 + RT \ln K_{eq} \rightarrow$ (Olimpiadas) $K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$

Una vez ocurrida la reacción, ΔG_r^0 indica el desplazamiento del equilibrio, es decir, si hay más reactivos que productos, o al revés. Solo cuando las concentraciones sean 1 M (la estándar), se anula el factor $RT \ln Q$, y entonces ΔG_r^0 (la estándar) se podrá usar como criterio de espontaneidad, ya que es igual a ΔG_r .

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (\text{problemas})$$

¿A qué temperatura será espontánea? ¿o dejará de ser espontánea? $0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0$ Despejar T